

?S PN=JP 1128488

S6 1 PN=JP 1128488

?T S6/5

6/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007790609

WPI Acc No: 1989-055721/198908

XRAM Acc No: C89-024613

XRPX Acc No: N89-042436

Thick film copper conductor inks - contain copper powder, silicate glass frit, adhesion promoting oxide and organic vehicle

Patent Assignee: GENERAL ELECTRIC CO (GENE )

Inventor: CONLON E J; HANG K W; PRABHU A N

Number of Countries: 005 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 304309	A	19890222	EP 88307681	A	19880818	198908	B
US 4816615	A	19890328	US 8787556	A	19870820	198915	
JP 1128488	A	19890522	JP 88204928	A	19880819	198926	
US 4880567	A	19891114	US 88281605	A	19881209	199004	

Priority Applications (No Type Date): US 8787556 A 19870820

Cited Patents: EP 262975

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 304309	A	E	7		
-----------	---	---	---	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB

US 4816615	A	5
------------	---	---

US 4880567	A	5
------------	---	---

Abstract (Basic): EP 304309 A

Cu conductor ink comprises (by wt.%): Cu powder 65-85, devitrifying glass frit (I) 2-10, adhesion promoting oxide 1-8 and organic vehicle 5-25. (I) is selected from Zn-Ca-Al silicate and Zn-Mg-Ba-Al silicate. A pref. ink comprises (in wt.%): Cu powder 75-80, (I) 2.5-5, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5-5, Cu<sub>2</sub>O 0.5-3 and organic vehicle 12-16.

USE/ADVANTAGE - Esp. in mfr. of a multilayer, Cu-based IC circuit board with Cu pattern layers and Cu-filled vias between layers. (claimed). High quality, non-blistering ink is provided having improved substrate adhesion.

0/0

Title Terms: THICK; FILM; COPPER; CONDUCTOR; INK; CONTAIN; COPPER; POWDER; SILICATE; GLASS; FRIT; ADHESIVE; PROMOTE; OXIDE; ORGANIC; VEHICLE

Derwent Class: G02; L01; L03; M13; U11; U14; V04; X12

International Patent Class (Additional): C09D-011/00; H01B-001/16;

H05K-001/09

File Segment: CPI; EPI

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-128488

⑤ Int. Cl. 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成1年(1989)5月22日  
 H 05 K 1/09 D-7454-5F  
 C 09 D 11/00 P T E A-8416-4J  
 1 0 9  
 H 01 B 1/22 A-8832-5E 審査請求 有 請求項の数 13 (全8頁)

⑭ 発明の名称 厚膜銅導体インキ

⑮ 特 願 昭63-204928

⑯ 出 願 昭63(1988)8月19日

優先権主張 ⑰ 1987年8月20日 ⑱ 米国(US) ⑲ 087,556

⑳ 発 明 者 アシヨク・ナラヤン・ アメリカ合衆国、ニュージャージー州、イースト・ウインザ  
 プラブフ ー、メドウ・レーン、21番  
 ㉑ 発 明 者 ケネス・ワレン・ハン アメリカ合衆国、ニュージャージー州、プリンストン・ジャ  
 グ シンクシヨン、ウェリントン・ドライブ、9番  
 ㉒ 発 明 者 エドワード・ジェーム アメリカ合衆国、ニュージャージー州、プリンストン、エ  
 ズ・コンロン ム・テイー・ルーカス・ロード、396番  
 ㉓ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバ  
 ック・カンパニー ーロード、1番  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

厚膜銅導体インキ

## 2. 特許請求の範囲

1. 重量百分率で表わして、(a) 約65～約85%の銅粉末、(b) 亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリット、アルミニウム-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットおよびそれらの混合物から成る群より選ばれた約2～約10%の失透性ガラスフリット、(c) 約1～約8%の密着性向上用酸化物、並びに(d) 約5～約25%の適当な有機ビヒクルの諸成分から成ることを特徴とする銅導体インキ。

2. 前記密着性向上用酸化物が酸化ビスマス、酸化カドミウム、酸化第一銅、酸化ナトリウム、酸化鉛およびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項1記載の銅導体インキ。

3. 重量百分率で表わして、(a) 約75～約80%の銅粉末、(b) 約25～約5%の前記ガラスフリット、(c) 約0.5～約5%の酸化ビスマス、

(d) 約0.5～約3%の酸化第一銅、および(e) 約12～約16%の前記有機ビヒクルから成る請求項2記載の銅導体インキ。

4. 前記亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットが、重量百分率で表わして、(a) 約7～約12%の酸化亜鉛、(b) 約25～約45%の酸化カルシウム、(c) 約10～約20%の酸化アルミニウム、(d) 約35～約50%の二酸化ケイ素、(e) 0～約2%の五酸化リン、および(f) 0～約5%のケイ酸ジルコニウムから成る請求項3記載の銅導体インキ。

5. 前記ガラスフリットが、重量百分率で表わして、(a) 約8～約10%の酸化亜鉛、(b) 約29～約38%の酸化カルシウム、(c) 約11～約18.5%の酸化アルミニウム、(d) 約37～約44%の二酸化ケイ素、(e) 約0.5～約1%の五酸化リン、および(f) 約2～約3%のケイ酸ジルコニウムから成る請求項4記載の銅導体インキ。

6. 前記亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットが、重量百分率

で表わして、(a) 約15～約25%の酸化亜鉛、(b) 約10～約25%の酸化マグネシウム、(c) 約3～約12%の酸化バリウム、(d) 約5～約20%の酸化アルミニウム、(e) 約35～約50%の二酸化ケイ素、(f) 0～約3%の五酸化リン、および(g) 0～約5%のケイ酸ジルコニウムから成る請求項3記載の銅導体インキ。

7. 前記ガラスフリットが、重量百分率で表わして、(a) 約16～約22%の酸化亜鉛、(b) 約16～約22%の酸化マグネシウム、(c) 約5～約10%の酸化バリウム、(d) 約8～約11%の酸化アルミニウム、(e) 約39～約43%の二酸化ケイ素、(f) 約1～約2%の五酸化リン、および(g) 約2～約3%のケイ酸ジルコニウムから成る請求項6記載の銅導体インキ。

8. 適当な回路基板、その上に配置された少なくとも2つのパターン化銅導体層、および前記銅導体層を互いに隔離しかつ内部にスルーホールを有する誘電体層から構成されると共に、前記スルーホールは前記銅導体層同士を接続するために銅

で充填されているような、銅を基材とする多層集積回路構造物において、重量百分率で表わして、(a) 約75～約95%の銅粉末、(b) 亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリット、亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットおよびそれらの混合物から成る群より選ばれた約2～約12%の失透性ガラスフリット、並びに(c) 約1～約10%の密着性向上用酸化物の諸成分から前記銅導体層が成ることを特徴とする多層集積回路構造物。

9. 前記密着性向上用酸化物が酸化ビスマス、酸化カドミウム、酸化第一銅、酸化タリウム、酸化鉛およびそれらの混合物から成る群より選ばれた請求項8記載の集積回路構造物。

10. 前記銅導体層が、重量百分率で表わして、(a) 約75～約95%の銅粉末、(b) 約2～約12%の前記失透性ガラスフリット、(c) 約0.5～約6%の酸化ビスマス、および(d) 約0.5～約3.5%の酸化第一銅から成る請求項9記載の集積回路構造物。

11. 前記失透性ガラスフリットが、重量百分率で表わして、(a) 約7～約12%の酸化亜鉛、(b) 約25～約45%の酸化カルシウム、(c) 約10～約20%の酸化アルミニウム、(d) 約35～約50%の二酸化ケイ素、(e) 0～約2%の五酸化リン、および(f) 0～約5%のケイ酸ジルコニウムから成る亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットである請求項10記載の集積回路構造物。

12. 前記失透性ガラスフリットが、重量百分率で表わして、(a) 約15～約25%の酸化亜鉛、(b) 約10～約25%の酸化マグネシウム、(c) 約3～約12%の酸化バリウム、(d) 約5～約20%の酸化アルミニウム、(e) 約35～約50%の二酸化ケイ素、(f) 0～約3%の五酸化リン、および(g) 0～約5%のケイ酸ジルコニウムから成る亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットである請求項10記載の集積回路構造物。

13. 前記失透性ガラスフリットが、重量百分

率で表わして、(a) 約16～約22%の酸化亜鉛、(b) 約16～約22%の酸化マグネシウム、(c) 約5～約10%の酸化バリウム、(d) 約8～約11%の酸化アルミニウム、(e) 約39～約43%の二酸化ケイ素、(f) 約1～約2%の五酸化リン、および(g) 約2～約3%のケイ酸ジルコニウムから成る亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットである請求項12記載の集積回路構造物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、改善された密着性を有する厚膜銅導体インキおよび多層電気回路構造物の製造時におけるその使用に関するものである。

#### 発明の背景

高速かつ高密度の集積回路パッケージを相互に接続するための信頼し得る手段として多層厚膜回路が使用されている。かかる回路は、通例、適当な基板上に導体インキおよび誘電体インキの層を交互にスクリーン印刷して焼成することによって形成される。その場合、導体層同士は誘電体層中

のスルーホールを導電性材料で充填することによって接続される。このような導体層は、通例、金、白金、パラジウムまたは銀のごとき貴金属および軟化点の低いガラスから成る導体インキを用いて形成される。かかる導体インキは、貴金属を使用するために極めて高価である。また、銀の場合には、かかる導体インキは顕著なエレクトロマイグレーションを生じ易い。このような導体層同士を隔離するために使用される誘電体インキは、適当なセラミック充填剤を含有する軟化点の低いガラスから成るのが通例である。

貴金属導体インキの代替品として、銅導体インキが電子工業界において益々使用されるようになってきている。銅は、高い導電率、高い熱伝導率、優れたはんだ付け適性、および銀よりも小さいエレクトロマイグレーション傾向のごとき優れた特性を有する安価な材料である。なお、通常の銅導体インキ中にも軟化点の低いガラスフリットが使用されている。

導電性材料として銅を使用する多層回路構造物

発生する有機物質は、堆積された厚膜のふくれや剥離を引起こすことがある。ガス発生はまた、誘電体層の多孔度を上昇させる原因ともなり、それによって共融融剤相の侵入の問題を一層悪化させる。

そこで、多孔度の低下した誘電体インキを調製することによって上記のごとき問題を軽減する試みが行われた。

第二の解決策は、焼成に先立って誘電体インキおよび銅導体インキの両方を酸化性または還元性プラズマで処理することである。このような技術は、本発明の場合と同じ譲受人に譲渡された。

「厚膜電気部品の製造方法」と称する1986年10月28日付けの米国特許第4619836号明細書中に記載されている。かかるプラズマ処理は、従来のインキ組成物中に存在する有機ビキルの炭素質残留物を除去するために役立つ。

従来の銅導体インキに見られる短絡およびふくれの問題を解決するための第三の方法は、1986年10月2日に提出されかつ本発明の場合と同

は幾つかの問題を含んでいる。最も普通の問題は、多層回路構造物を製造するために必要な多数回の焼成時に銅導体インキの融剤と誘導体インキとの間に起こる相互作用のために短絡が発生して破壊を引起こすことである。すなわち、銅導体インキが空気または酸化性媒質に暴露されると生成する酸化銅は、銅導体インキの融剤（たとえば、酸化鉛や酸化ビスマス）と共融混合物を生じる。このような共融融剤相は多孔質の誘電体中に侵入するのであって、特に誘電体が鉛、バリウムおよびビスマスのごとき大きな改質剤イオンを含有する場合にそれが起こり易い。その結果、共融融剤相は誘電体を貫通する導電路を形成し、それによって隣接する銅導体層間の短絡を引起こすのである。

誘電体インキばかりでなく銅導体インキにおいてもまた、反復される焼成工程中に生成したガス状物質が捕捉され易い。すなわち、スクリーン印刷に適する流動性を銅導体インキまたは誘電体インキに付与するために使用される有機ビキルは焼成工程中にガスを発生する。このようなガスを

じ譲受人に譲渡された。「厚膜銅導体インキ」と称する同特許係属米国特許出願第914303号明細書中に記載されている。この特許出願明細書中には、失透性ガラスフリットを含有する改良された銅導体インキが開示されている。かかる銅導体インキにおいては、融点の低い酸化物融剤（たとえば、酸化鉛や酸化ビスマス）の使用が回避される。このような融剤が使用されないため、酸化銅との間に通例生成される共融融剤相は存在せず、従って短絡の問題は解決されるのである。その上、軟化点の高い失透性ガラスフリットが銅導体インキ中に使用されるため、インキが顕著に流動して高密度化する前に有機ビキルのガス抜きが達成されることにもなる。

現在、上記のごとき米国特許出願明細書中に開示されたものと同様な利点を有しながら密着性の向上を示すような銅導体インキの開発が要望されている。

#### 発明の要約

密着性の向上を示す本発明の改良された銅導体

インキは、亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリット、亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットおよびそれらの混合物の中から選ばれた失透性ガラスフリットを含有すると共に、密着性向上用酸化物が添加されていることを特徴とするものである。かかるインキは優れた密着性を有することが判明している。本発明の銅導体インキは、多層集積回路構造物の製造にとって有用である。

#### 発明の詳細な説明

本発明の銅導体インキ中に使用される銅粉末は、約1～5 $\mu$ mの粒度を有する純粋な銅から成るものである。かかる銅粉末は、銅導体インキの約65～約85(重量)%好ましくは約75～約80(重量)%を占める。

本発明の銅導体インキ中に使用される亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットは、1986年10月2日に提出されかつ本発明の場合と同じ譲受人に譲渡された、ハング(Hang)等の特許係米特許出願第914301号明細

書中に開示されている。かかる失透性の亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットは、重量百分率で表わして、

- (a) 約7～約12%好ましくは約8～約10%の酸化亜鉛、
- (b) 約25～約45%好ましくは約29～約38%の酸化カルシウム、
- (c) 約10～約20%好ましくは約11～約18.5%の酸化アルミニウム、
- (d) 約35～約50%好ましくは約37～約44%の二酸化ケイ素、
- (e) 0～約2%好ましくは約0.5～約1%の五酸化リン、および
- (f) 0～約5%好ましくは約2～約3%のケイ酸ジルコニウム

から成っている。

本発明の銅導体インキ中に使用される亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットは、1986年10月2日に提出されかつ本発明の場合と同じ譲受人に譲渡された、

#### ジルコニウム

から成っている。

これらの失透性ガラスフリットは単独で使用してもよいし、あるいは任意の比率で混合して使用してもよい。かかる失透性ガラスフリットは、銅導体インキの約2～約10(重量)%好ましくは約2.5～約5(重量)%を占める。

本発明中の銅導体インキ中に使用される失透性ガラスフリットは、非常に高い軟化点を有するという点で特に有利である。すなわち、それらは炉の温度が700℃を越えるまで流動を開始しない。乾燥後のインキ層は顕著な流動および高密度化を開始するまではガス状物質の通過を許すから、これらのガラスフリットは有機ビヒクルのガス抜きが行われる炉内において時間的余裕を与えることになる。すなわち、かかるガラスフリットの高い軟化点のために乾燥後のインキ層から炭素質残留物を効率良く除去することができるので、米国特許第4619836号明細書中に記載のごとく、焼成に先立って本発明の銅導体インキを酸化性ま

「多層銅回路用の誘電体インキ」と称するハング(Hang)等の特許係米特許出願第914302号の誘電体インキ中に使用されたガラスフリットと同様なものである。本発明において使用される失透性の亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットは、重量百分率で表わして、

- (a) 約15～約25%好ましくは約16～約22%の酸化亜鉛、
- (b) 約10～約25%好ましくは約16～約22%の酸化マグネシウム、
- (c) 約3～約12%好ましくは約5～約10%の酸化バリウム、
- (d) 約5～約20%好ましくは約8～約11%の酸化アルミニウム、
- (e) 約30～約50%好ましくは約39～約43%の二酸化ケイ素、
- (f) 0～約3%好ましくは約1～約2%の五酸化リン、および
- (g) 0～約5%好ましくは約2～約3%のケイ酸

たは還元性プラズマで処理することは不要となる。本発明中の銅導体インキ中に使用されるガラスフリットのもう1つの利点は、それらの熱膨張率が、アルミナの熱膨張率に近いということである。それ故、本発明の銅導体インキはアルミナ回路基板における使用のために非常に有利であって、特に構造物が繰返して加熱および冷却を受ける多層回路用途においてそれが顕著である。

本発明の銅導体インキ並びに米国特許第914301および914302号の誘電体インキ中に使用される失透性ガラスフリットの最も意外な利点は、銅導体インキ中に通常の密着性向上用酸化物を使用しても短絡の発生がないということである。すなわち、本発明の銅導体インキは約1〜約8(重量)%の密着性向上用酸化物を含有する。かかる密着性向上用酸化物は、酸化ビスマス、酸化カドミウム、酸化第一銅、酸化タリウム、酸化鉛およびそれらの混合物から成る群より選ばれる。なお、本発明の銅導体インキは約0.5〜約5(重量)%の酸化ビスマスおよび約0.5〜約3(重量)

%の酸化第一銅を含有することが好ましい。これらの酸化ビスマスおよび酸化第一銅は、銅導体層中に、おいてやはり共融融剤相を生成する。しかしながら、本発明において使用される失透性ガラスフリットが誘電体層中にも使用される場合には、その誘電体層は銅導体層からの融剤相の侵入に対して高度の抵抗性を示す。その理由は、かかる失透性ガラスフリットを使用する誘電体層が非常に緻密であり、優れた再加熱安定性を有し、かつ融剤相との混和性を示さないことにある。前述のごとき米国特許出願第914303号明細書中に開示された銅導体インキと比較した場合、本発明の銅導体インキは密着性の向上を示す。

本発明の銅導体インキ中に使用される失透性ガラスフリットの更にもう1つの利点は、その熱膨張率がアルミナの熱膨張率に近いということである。すなわち、本発明の銅導体インキは特にアルミナ回路基板またはそれに近似した熱膨張率を有するその他の回路基板上における使用に適合するように調整されている。この特徴は、多層回路

構造物を製造する場合に重要なものである。なぜなら、初期に設置された銅導体インキ層および誘電体インキ層は追加のインキ層を設置する度に多数回の加熱および冷却サイクルを受けることになるからである。

本発明の銅導体インキを塗布するために使用される有機ビヒクルは、セルロース誘導体(特にエチルセルロース)または合成樹脂(ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエステル、ポリオレフィンなど)のごとき樹脂結合剤を適当な溶剤に溶解して成る溶液である。なお、好適な結合剤はポリ(イソブチルメタクリレート)である。一般的に述べれば、本明細書中に記載されるような種類のインキ中に使用される通常の溶剤を使用することができる。商業的に入手し得る好適な溶剤としては、たとえば、バイン油、テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、[テキサスイーストマン・カンパニー(Texas Eastman Company)からテキサノール(Texanol)の商品名で入手し得る] 2,2,4-トリメチル-1,3-ペン

タンジオールモノイソブチレートなどが挙げられる。かかる有機ビヒクルは、約2〜25(重量)%の樹脂結合剤を含有するのが適当である。

上記の樹脂結合剤は単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を組合わせて使用してもよい。所望ならば、樹脂結合剤に適当な粘度調整剤を添加することもできる。かかる粘度調整剤としては、たとえば、Nレインダストリーズ(N.L. Industries)社からチキサトロール(Tbixatrol)の商品名で入手し得るヒマシ油誘導体が挙げられる。

本発明の銅導体インキ中に使用される有機ビヒクルはまた、有機ビヒクルによる銅粉末粒子の被覆を容易にするため、銅導体インキ中に通例使用されるような種類の湿潤剤を(有機ビヒクルを基準として)約25(重量)%まで好ましくは約10〜約20(重量)%の量で含有することもできる。有機ビヒクル中の全ての成分と同じく、かかる湿潤剤も塗布中における焼成によって完全に(すなわち、炭素質残留物を生じることなしに)除去されるものでなければならない。好適な湿潤剤は、

アメリカ合衆国イリノイ州シカゴ市所在のセントラル・コンパウンディング・カンパニー(Central Compounding Company)からハイポチオレート(Hypothiolate) 100の商品名で入手し得るような、多官能性の複合脂肪族炭化水素を脂肪族炭化水素油中に分散して成る分散物である。上記の有機ビヒクルはまた、約0.5～約10(重量)%好ましくは約1～約3(重量)%の界面活性剤をも適宜に含有し得る。このような界面活性剤としては、たとえば、アクゾ・ケミー・アメリカ(AKZO Chemie America)社からアルメーン(Armeen)Oとして入手し得るオレイルアミン、同社からデュオメーン(Duomeen) TDOとして入手し得る高分子量のN-アルキル-1,3-ジアミノプロパンジオレート、およびトロイ・ケミカル・コーポレーション(Troy Chemical Corp.)からトロイソル(Troy-sol)98Cの商品名で入手し得るカルボン酸塩界面活性剤が挙げられる。

上記のごとき有機ビヒクルは、本発明の銅導体インキの約5～約25(重量)%好ましくは約12

～約16(重量)%を占める。使用する有機ビヒクルにかかわらず、インキの均質性をできるだけ高めることは重要である。それ故、分散物に大きな剪断作用を及ぼすような通常の混合装置を用いて混合を行うことが適当である。

本発明の銅導体インキを基板構造物に塗布するためには、スクリーン印刷、はけ塗り、吹付けなどのごとき通常の手段を使用することができるが、中でもスクリーン印刷が好適である。こうして得られたインキ塗膜は、空気中において100～125℃で約15分間にわたり乾燥される。次に、塗膜を窒素中において850～950℃で4～10分間にわたり焼成すれば、約75～約95(重量)%の銅粉末、約2～約12(重量)%のガラスフリット、および約1～約10(重量)%の密着性向上用酸化物から成る銅導体が得られる。本発明の銅導体インキは、通常の基板および本明細書中に記載のごとき改良された誘電体インキに対して良好な適合性を有する点からみれば、多層回路中の埋込み銅導体層として使用するのが最も適当で

ある。

通常のアルミナ回路基板に対する本発明の銅導体インキの密着性を一層向上させるためには、誘電体の予備被膜を設置するのが有益であると考えられる。かかる被膜は銅導体インキの密着性を向上させると共に、以後の焼成に際して銅導体層が基板から剥離する可能性を実質的に排除する。一般には、誘電体の薄い被膜(すなわち、厚さ約10～20 $\mu$ mの被膜)を設置すればよい。かかる被膜は、多層回路製造の初期工程において基板上に均一に設置するのが適当である。誘電体の選定については、回路基板の熱膨張率に近い熱膨張率を有するという要求条件を満足しさえすれば特に問題はない。とは言え、本発明の銅導体インキ中のガラスフリットを基材とする誘電体インキを使用することが好ましい。かかる誘電体インキは、前述のごときハング等の米国特許出願第914301および914302号明細書中に開示されている。一般的に述べれば、かかる誘電体インキは約50～75(重量)%のガラスフリット、約30

(重量)%までの適当なセラミック充填剤、および約15～30(重量)%の適当な有機ビヒクルから成っている。適当なセラミック充填剤としては、アルミナ粉末( $Al_2O_3$ )、ニケイ酸二マグネシウムバリウム( $BaMg_2Si_2O_7$ )、ホウ酸二マグネシウム( $Mg_2B_2O_5$ )、ケイ酸ジルコニウム( $ZrSiO_4$ )、ケイ酸二マグネシア( $2MgO \cdot SiO_2$ )、五ケイ酸二マグネシア二アルミナ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ )およびそれらの混合物が挙げられる。

本発明の銅導体インキから形成された銅導体層は、良好な導電性および耐酸化性を示す点で有利である。その上、本発明の銅導体インキから形成された銅導体層は前述の米国特許出願第914301および914302号明細書中に記載のごとき改良された誘電体インキに対して優れた適合性を有している。

本発明はまた、適当な基板(たとえばアルミナ基板)上に形成された多層回路構造物(特に集積回路構造物)にも関する。かかる構造物は少なく

とも2つのパターン化された銅導体層を含んでいて、それらの銅導体層は内部にスルーホールを有する誘電体層によって互いに隔離されている。また、それらの銅導体層同士は上記のスルーホールを銅で充填することによって電気的に接続されている。上記の銅導体層は、重量百分率で表わして、(a) 約75～95%の銅粉末、(b) 亜鉛-カルシウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリット、亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットおよびそれらの混合物から成る群より選ばれた約2～約12%の失透性ガラスフリット、並びに(c) 約1～約10%の密着性向上用酸化物の諸成分から成っている。

上記のごとき多層回路構造物上に存在する銅導体層中のガラスフリットは、銅導体インキに関連して上記に記載されたものと同じ組成を有している。上記の銅導体層はまた、銅粉末および失透性ガラスフリットに加えて、下方の基板または誘電体層に対する銅導体層の密着性を向上させるための密着性向上用酸化物として酸化ビスマスと酸化

第一銅との混合物を含有している。なお、かかる銅導体層は約0.5～約6(重量)%の酸化ビスマスおよび約0.5～約3.5(重量)%の酸化第一銅を含有することが好ましい。

本発明を一層詳しく説明するため、以下に実施例を示す。なお、これらの実施例の記載内容によって本発明の範囲が限定されると理解すべきではない。これらの実施例中においては、特に明記されない限り、全ての部および百分率は重量に基づく値であり、また全ての温度は摂氏温度である。

実施例1  
下記第1表中に示される処方に従って数種の銅導体インキを調製した。いずれの処方においても、失透性ガラスフリットは重量百分率で表わして21.81%の酸化亜鉛、19.25%の酸化マグネシウム、5.88%の酸化バリウム、9.38%の酸化アルミニウム、39.68%の二酸化ケイ素、20.0%の五酸化リン、および20.0%のケイ酸ジルコニウムから成っていた。銅粉末は約3 $\mu$ mの平均粒度を有していた。かかる銅粉末、失透性ガラス

フリット、酸化ビスマスおよび(または)酸化第一銅が銅導体インキの固体成分を構成していた。有機ビヒクルは、6部のエチルセルロースと100部のテキサノールとの混合物6.25%、100部のチキサトロールと100部のテキサノールとの混合物17.9%、テキサノール17.8%、およびトロイソル98C(界面活性剤)1.8%から成っていた。第1表中に示される処方のいずれもが、85.3%の固形分および14.7%の有機ビヒクルを含有していた。

インキ 陸 号	第1表				銅導体層	
	銅粉末	組成(固形分、重量パーセント) 失透性ガラスフリット	酸化ビスマス	酸化第一銅	銅導体層	誘電体層
A	93.75	4.69	1.56	-	1.0	<1.0
B	92.3	4.6	3.1	-	2.5	1.0
C	91.0	4.5	4.5	-	3.0	1.4
D	92.31	3.84	3.08	0.77	3.8	1.8
E	92.31	3.08	3.08	1.53	4.2	2.4
F	90.9	3.03	4.54	1.53	5.4	3.2

こうして調製された銅導体インキを、通常のスクリーン印刷技術に従い、アルミナ基板上および失透性の亜鉛-マグネシウム-バリウム-アルミニウムケイ酸塩ガラスフリットから成る誘電体層上に印刷した。かかる銅導体インキを窒素中において900°のピーク温度で10分間にわたり焼成することにより、厚さ15 $\mu$ mの銅導体層を形成した。25mm×25mmの銅パッドにリード線をはんだ付けし、次いでインストロン(Instroon)上において90°の角度で引っ張った。アルミナ基板および誘電体層の両方に関する銅導体層の剥離強さを第1表中に示す。これらのデータを見れば、酸化第一銅および酸化ビスマスの添加がアルミナ基板および誘電体層上における焼成銅導体層の密着性を向上させることは明らかである。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
代理人 (7630) 生 沼 徳 二